

12.5.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月15日

REC'D 08 JUL 2004

出願番号
Application Number: 特願2003-136791

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-136791]

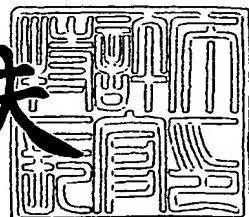
出願人
Applicant(s): 日産自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM02-02552
【提出日】 平成15年 5月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
H01M 8/04
H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

【氏名】 松岡 直哉

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075513

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 政喜

【選任した代理人】

【識別番号】 100084537

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 嘉夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706786

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードに供給される水素含有ガスと、カソードに供給される酸素含有ガスとを、膜電極接合体において電気化学反応させて電力を得る燃料電池セルを積層することにより構成したスタックを備えた燃料電池システムにおいて、

積層方向中央部近傍に配置される中央部セルに用いる膜電極接合体よりも、積層方向端部近傍に配置される端部セルに用いる膜電極接合体の方が、より多くの水を吸収できるように構成する燃料電池システム。

【請求項 2】

前記端部セルを、積層方向両端からそれぞれ 1 つ以上の燃料電池セルとする請求項 1 に記載の燃料電池システム。

【請求項 3】

前記スタックの積層方向端部に近いセルほどより多くの水を吸水できるように構成する請求項 1 に記載の燃料電池システム。

【請求項 4】

前記燃料電池セルの含水状態を検知する手段を備え、
システム停止時、または、前記スタックの凍結が予測される場合に、前記燃料電池セル内の含水状態に応じてバージを行う請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項 5】

前記燃料電池セルの含水状態を検知する手段を備え、
システム停止時、または、前記スタックの凍結が予測される場合に、
前記燃料電池セル内の含水状態に応じて前記スタックを乾燥させた後、再び所定の含水状態になるまでバージを行う請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項 6】

各燃料電池セルに供給する水素含有ガスと酸素含有ガスの流路を、前記中央部

セルと前記端部セルとで別々に備え、

停止時に、または、前記スタックの凍結が予測される場合に、

前記別々のガス流路に湿度・温度・流量・圧力・供給時間の少なくとも一つを異ならせたバージガスを供給して、前記端部セルを前記中央部セルよりも乾燥させる請求項1または2に記載の燃料電池システム。

【請求項7】

前記端部セルに用いる膜電極接合体の有する電解質膜の厚さを、前記中央部セルに用いる膜電極接合体の有する電解質膜の厚さに比較して大きくする請求項1から5のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項8】

前記端部セルに用いる膜電極接合体の有する電極層の厚さを、前記中央部セルに用いる膜電極接合体の有する電極層の厚さに比較して大きくする請求項1から5のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項9】

前記端部セルに用いる膜電極接合体の有する電解質膜のイオン交換基当量重量を、前記中央部セルに用いる膜電極接合体の有する電解質膜のイオン交換基当量重量に比較して小さくする請求項1から5のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項10】

前記端部セルに用いる膜電極接合体に、前記中央部セルに用いる膜電極接合体よりも多くの吸水材を含有させる請求項1から5のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項11】

前記吸水材を、

シリカゲル、合成ゼオライト、アルミナゲル、チタニアゲル、ジルコニアゲル、イットリアゲル、酸化スズ、酸化タンクス滕からなる群から選択される、吸湿性無機多孔質粒子吸水性樹脂、あるいは、架橋ポリアクリル酸塩、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合架橋物、ポバール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系の高分子樹脂のうちの少なくとも一つとする請求項

10に記載の燃料電池システム。

【請求項12】

前記端部セルに用いる膜電極接合体に、前記中央部セルに用いる膜電極接合体より多くのパーカーフルオロカーボンスルホン酸を主原料とした高分子溶液を配合する請求項1から5のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、燃料電池システムに関する。特に、スタックの膜電極接合体におけるフラッディングを抑制するための構成に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素と酸素（空気）との電気化学反応を利用して発電を行う高分子電解質型燃料電池の単セルを、高分子電解質膜の両側にそれぞれアノード側電極とカソード側電極を対設して、更にその外側を一対のセパレータによって狭持することにより構成する。この高分子型燃料電池の単セルを所定数だけ積層することにより、スタックを構成する。

【0003】

このスタックにおいて、アノード電極に供給された水素ガスは触媒電極上で水素イオン化され、電解質膜を介してカソード電極に拡散する。カソード電極では、この水素イオンと電子及び酸素ガスが反応して水が生成される。このとき、水素と酸素の反応エンタルピーのうち発電に使われないエネルギーは熱に変換される。

【0004】

このような発電を停止して氷点下の環境下に放置した場合には、生成された水が結露したまま残留し、電極反応面を覆って反応ガス供給を阻害するフラッディング現象が生じ、次回の起動時に発電効率が低下する可能性が生じる。そこで従来の燃料電池システムでは、氷点下になる前にスタックを乾燥ガスや低加湿ガスにより乾燥させている。これにより、スタックに残留している水を取り除いて、

氷点下においてスタック内のガス流路で水が詰まり、ガスの供給を妨げることを防いでいる（例えば、特許文献1、参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-208421号公報

【0006】

【発明が解決しようとしている問題点】

このような高分子電解質型燃料電池では、氷点以下の低温状態で自己加熱の方法により起動すると、発電により生成した水がスタック内部で凍結し始める。例えば、起動時にカソードで生成した水は、始め電解質膜に吸収されたり、逆拡散によりアノード方向に運ばれるが、やがて吸水の限界に達して触媒電極に水が溢れ出す。すると、その水が凍結して反応ガスが触媒に供給できなくなり、すなわち電気化学反応が妨げられて電圧低下を招く。

【0007】

そこで、このような現象が生じて起動できない状態になる前に燃料電池スタックを氷点以上に暖める必要がある。このとき、スタックの中央部は暖まり易いが、端部は暖まり難い。これは、スタック中央部から端部へ熱が伝わる流れが生じて端部から熱が外部に逃げるためである。よって、氷点以上に暖まるまでの時間は、中央部より端部の方が長くなる。つまり、スタックで生成水が溢れること、特に端部で触媒部に水が溢れることを防ぐ必要がある。

【0008】

そこで本発明は、上記の問題を鑑みて、フラッディングを抑制できる燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0009】

【問題点を解決するための手段】

本発明は、アノードに供給される水素含有ガスと、カソードに供給される酸素含有ガスとを、膜電極接合体において電気化学反応させて電力を得る燃料電池セルを積層することにより構成したスタックを備える。このような燃料電池システムにおいて、積層方向中央部近傍に配置される中央部セルに用いる膜電極接合体

よりも、積層方向端部近傍に配置される端部セルに用いる膜電極接合体の方が、より多くの水を吸収できるように構成する。

【0010】

【作用及び効果】

積層方向中央部近傍に配置される中央部セルに用いる膜電極接合体よりも、積層方向端部近傍に配置される端部セルに用いる膜電極接合体の方が、より多くの水を吸収できるように構成する。これにより、端部セルで、発電時に生成した水をより多く吸収できるようにすることができ、スタックの温度が氷点以上に上がる以前に触媒部に水が溢れてフラッディングが生じるのを抑制することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

第1の実施形態に用いる燃料電池システムの概略構成を図1に示す。

【0012】

水素含有ガスと酸化剤ガス、ここでは水素と空気を用いて発電を行う燃料電池スタック（以下、スタック）1を備える。スタック1を30個のセル2を積層することにより構成する。スタック1を、通常の膜電極接合体（以下、MEA）3を有する中央部セル2aと、中央部セル2aより吸水機能を高めたMEA3を有する端部セル2bと、を積層することにより構成する。ここでは、積層方向中央部近傍に20個の中央部セル2aを、その両端にそれぞれ5個の端部セル2bを配置する。

【0013】

端部セル2bのさらに積層方向外側に、断熱層4を配置する。ここでは、後述するようにセル2を構成するセパレータ23と同じ材料を用いて形成した板状部材に多数の穴を空けて、その穴に空気を封入することにより断熱層4を構成する。さらにその積層方向外側には、SUS製のエンドプレート5を備える。両端に配置されたエンドプレート5同士は、図示しない長ネジ等により積層方向に締め付け可能な構成とする。

【0014】

また、このようなスタック1のアノードに供給する水素含有ガス、ここでは水素ガスを供給する水素供給系14を備える。水素供給系14には加湿器6を備え、図示しないタンクまたは改質システム等から供給される水素ガスの加湿を行う。また、スタック1のカソードに供給する酸化剤ガス、ここでは空気を供給する空気供給系15を備える。空気供給系15には、加湿器7を備え、図示しないポンプ等により導入される空気の加湿を行う。加湿器6、7は、通流するガスの湿度を所望の湿度に調整できる加湿器とする。例えば、バブルーやスチーマを用いる。ここでは、通常運転時には、加湿器6、7を要求負荷に応じて制御する。言い換えれば、供給される空気および水素ガスの流量に応じて加湿器6、7を制御する。または、図示しない湿度センサ等をスタック1に備え、スタック1の含水状態に応じて制御してもよい。さらには、スタック1から排出される排ガスの湿度を検出し、これに応じてスタック1の含水状態を推測して加湿器6、7を制御してもよい。

【0015】

加湿器6、7において湿度調整された水素ガスおよび空気は、スタック1に供給されて発電に使用される。発電に利用されなかった排ガスは、スタック1から排出される。

【0016】

さらに、スタック1を、定電流制御回路8、インバータ9を介して負荷10に電気的に接続する。また、コントローラ11を備え、コントローラ11において定電流制御回路8を制御することにより、スタック1から所望の電力を取り出す。この電流は、インバータ9において交流に変換され、負荷10に電力が供給される。また、スタック1から取り出す電流を検出する電流センサ12、スタック1の電圧を検出する電圧センサ13を備え、検出結果をコントローラ11に読み込む。また、スタック1の温度を検出する温度センサ17を備える。

【0017】

次に、スタック1に用いるセル2の構成を、図2を用いて説明する。

【0018】

固体電解質膜20の両端に、電極層26を形成する。電極層26には、カーボ

ン担持したPt触媒よりなる触媒部21と、カーボンより形成したガス拡散層22を備える。固体電解質膜20の一方の面に隣接する触媒部21、ガス拡散層22をカソード26cとし、もう一方の面に隣接する触媒部21、ガス拡散層22をアノード26aとする。ここでは、Pt触媒をNafion（登録商標）の溶液、純水と混合攪拌した後、カーボンペーパに塗布することにより電極層26を構成する。固体電解質膜20と電極層26を、温度約120℃、押し付け圧力約100kg/cm²で一分間、ホットプレスすることにより、MEA3を形成する。ここでは、例えばMEA3の面積を300cm²とする。

【0019】

さらにMEA3の両外側にセパレータ23を備える。セパレータ23のMEA3に対峙する面に溝を形成し、カソード26c側には空気ガス流路24を、アノード26a側には水素ガス流路25を構成する。空気、水素ガスは、それぞれ空気ガス流路24、水素ガス流路25を通って各極に供給される。

【0020】

このようなスタック1において、低温起動時には、スタック1が氷点以下の状態で発電を開始して自己発熱により暖機を行う。このとき、カソード26cでは水が生成され、この生成水が触媒部21に溢れ出して凍結することにより発電効率が低下する可能性がある。特に、スタック1の端部では、外気の影響を受けやすく、また、周囲の発熱も中央部分に比べて小さくなるので、暖機に時間がかかりこのような現象を生じ易い。また、通常時にも、スタック1の端部近傍のほうが中央部近傍より比較的低温となるので、フラッディングが生じ易い。

【0021】

そこで本実施形態では、スタック1の端部に配置する端部セル2bの吸水機能を、中央部セル2aの吸水機能よりも高くすることで、このフラッディング現象を抑制する。

【0022】

次に、端部セル2bの吸水機能を中央部セル2aの吸水機能より高く設定する方法について説明する。ここでは、まず、セル2の熱容量から、端部セル2bに必要とされる吸水量を求める。

【0023】

例えば、固体電解質膜20として、パーフルオロカーボンスルホン酸を材料とした膜Nafion112 (DuPont社製、膜厚30 μm 、比熱0.86J/ (g K)、密度1.8 g/cm³) を用いる。ガス拡散層22には、カーボンペーパ (厚さ300 μm 、比熱0.86J/ (g K)、密度0.2 g/cm³) を用いる。セパレータ23には、カーボングラファイト (厚さ4 mm、比熱0.75J/ (g K)、密度1.75 g/cm³) を使用する。

【0024】

この場合、固体電解質膜20の熱容量は0.0046J/ (K cm²)、電極層26の熱容量は0.005J/ (K cm²)、セパレータ23の熱容量は0.53J/ (K cm²) となる。よって、1セル当たりの熱容量は約1.1J/ (K cm²) となる。

【0025】

以上の計算から分かるように、熱容量の大部分はセパレータ23が占め、固体電解質膜20の組成や厚さ、電極層26の厚さにはほとんど左右されない。

【0026】

このようなスタックにおいて、例えば-20℃から0℃に昇温するのに必要な熱量は1セルについて約22J/cm²と計算できる。発電時には、スタック1の中央部近傍に配置された中央部セル2aには、セル自身の発電に伴う熱に加えて近傍のセルから熱が伝わる。これに対して、スタック1の端部近傍に配置された端部セル2bは、例えば、スタック1の中央部から伝わってくる熱と、端部から逃げていく熱がほぼ釣り合うと考えた場合、伝熱による温度の上昇の効果は小さい。つまり端部セル2bは、セル自身の発熱による温度上昇が主なものとなる。

【0027】

そのため、端部セル2bにおいては、-20℃において、電流密度 (MEA3の発電面積当たりの電流) 0.2 A/cm²で発電を行うとすると、発熱に伴う発熱量は約0.2 W/cm²となるので、氷点以上となるためには約2分間を要する。この間に、発電により約2 mg/cm²の水が生成される。

【0028】

そこで、端部セル2bを、生成した全ての水、上記計算では 2 mg/cm^2 の水を吸収するだけの機能をもつMEA3を有するセルとすることで、氷点以下の状態で端部セル2b内に水が溢れ出して凍結するのを防ぐことができる。なお、生成水は、一部は逆拡散によりアノード側に移動するが、ここでは全くこの効果がないものとして考える。アノード側への拡散が確認できる場合には、以下の端部セル2bの吸水機能を抑制してもよい。また、上述した計算は、MEA3の構成や熱の釣り合いの仮定等により値が違ってくる。

【0029】

次に、端部セル2bの吸水機能を高める手段を説明する。以下、固体電解質膜20の膜厚、電極層26の厚さ・比表面積、固体電解質膜20のイオン交換基当量重量(EW)、吸水材の混入、MEA3構成時の高分子溶液量について吸収能力を向上するための構成を説明する。

【0030】

なお、全てのセル2の吸水機能を高めることもできるが、吸水機能を高めるための操作・構成・製造が複雑になる、また、方法によっては通常時の発電効率が低下する可能性がある。そこで、スタック1の端部に配置した1セル以上について吸水機能を高める。ここでは、それぞれ5セルからなる端部セル2bについて吸水機能を高める。また、吸収能力は湿度100%の加湿ガスにより水を含ませた状態から乾燥させたときの重量変化に基づく。

【0031】

①固体電解質膜20の膜厚

Nafion112(膜厚が $30 \mu\text{m}$)の場合には、 0.35 mg/cm^2 の水を吸収できる。これに対して、Nafion117(膜厚が $175 \mu\text{m}$)の場合には、 2.1 mg/cm^2 の水を吸収できる。よって、中央部セル2aに用いる固体電解質膜20に比べて、端部セル2bに用いる固体電解質膜20の膜厚を大きく設定する。例えば、中央部セル2aにNafion112を用い、端部セル2bにNafion112を用いる。これにより、中央部セル2aに用いるMEA3に対して端部セル2bに用いるMEA3の吸湿性能を高く設定することができる。

【0032】

なお、膜の湿度に応じて吸収できる量は、膜をある程度乾燥させたときには含水率2であり、含水率6程度まで吸収することができる（T.Zawodzinski et al, J.Electrochem.Soc.、140(1993)pp1981、参照）。また、固体電解質膜20は、膜としてガスが透過しない5μm以上の厚さにすることが好ましい。

【0033】

②電極層26の厚さ・比表面積

電極層26として用いるカーボン材として、比表面積100m²/gのバルカンファイバーを用いると、50μmの厚さで0.1mg/cm²の水を吸水できる。ここで、電極層の厚さを500μmとすると、1mg/cm²の水を吸水できる。また、比表面積1000m²/gのケッテンブラックを用いると、100μmの厚さで2mg/cm²の水を吸水できる。よって、中央部セル2aに用いる電極層26に比べて、端部セル2bに用いる電極層26の厚さを大きく設定する。また、中央部セル2aに用いる電極層26に比べて、端部セル2bに用いる電極層26の比表面積を大きく設定する。なお、電極層26の厚さは、構成されるカーボンの量に比例するが、十分なPtを担持できるだけの量に対応する厚さ5μm以上であることが好ましい。

【0034】

③固体電解質膜20のイオン交換基当量重量（EW）

EWが1100のNafionの膜から800のDowex（登録商標）の膜に換えることにより、約1.5倍の水を吸収可能とすることができます。EWが低い場合、イオン交換基の含有モルが大きくなるので吸水率を高めることができます。例えば、固体電解質膜20の膜厚を30μmとすると約0.53mg/cm²の水を吸収することができ、Naofinの膜を用いた場合よりも約0.18mg/cm²だけ多く吸水することができる。よって、中央部セル2aに比べて、端部セル2bに、EWの低い固体電解質膜20を用いる。なお、EWが低くなることで、イオン交換基の含有モルが大きくなり、膜のイオン導電率が高くなる。しかしながら、EWが低くなることで、膜としての強度が小さくなる。そこで膜としての強度を保つために、EWが200以上であることが好ましい。

【0035】

④吸水材の混入

固体電解質膜20、または、触媒層21に吸水材を混入する。ここではシリカゲルを混入する。例えばシリカ含有率を10%とした場合、約 2 mg/cm^2 の水を吸収できる。なお、吸水材を混入した効果は、等温吸着線から計算することができる。例えば、特開平6-111843号公報に開示されたような高分子固体電解質組成物を用いる。

【0036】

また、吸水材としては、シリカゲル、合成ゼオライト、アルミナゲル、チタニアゲル、ジルコニアゲル、イットリアゲル、酸化スズ、酸化タンゲステンからなる群から選択される吸湿性無機多孔質粒子吸水性樹脂、あるいは、架橋ポリアクリル酸塩、デンプンーアクリル酸塩グラフト共重合架橋物、ポバール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系の高分子樹脂のうち少なくとも一つを使用する。これによりMEA3の劣化を引き起こすことなく吸水機能を高めることができる。

【0037】

そこで、ここでは、端部セル2bのMEA3のみに吸水材を混入する。または、中央部セル2aに比べて、端部セル2bのMEA3の有する吸水材が多くなるように構成してもよい。

【0038】

なお、吸水材は、高分子電解質の重量に対して0.01%~30%であることが好ましい。0.01%より小さくすると吸水剤を添加する効果が期待できず、30%を超えると、固体電解質膜20のプロトン導電率の低下が顕著になる。

【0039】

⑤MEA3構成時の高分子溶液体量

MEA3が有するNafionが約 0.5 mg/cm^2 の場合には、 0.02 mg/cm^2 の水を吸水する。これは例えば、MEA3を構成する際に、触媒層21にのみにNafionを含む触媒を塗布した場合などである。これに対して、Nafionの溶液をガス拡散層22などにも塗布して、MEA3が有するNafionを約 50 mg/cm^2 とした場合には、 2 mg/cm^2 の水を吸収できる。つまり、パーフルオロ

カーボンスルホン酸を主原料とした高分子溶液には吸水能力がある。そこで、中央部セル2aに比べて端部セル2bの方が、MEA3にパーフルオロカーボンスルホン酸を主原料とした高分子溶液量を多く含むように構成する。なお、高分子溶液量は、触媒層21に三相界面を形成するのに必要な高分子自身の重量として0.1mg/cm²以上であることが好ましい。

【0040】

以上のように、①固体電解質膜20を厚くする、②電極層26の厚さを厚くする、または電極層26の比表面積を大きくする、③固体電解質膜20のEWを低くする、④吸水材を混入する、⑤MEA3中の高分子溶液量を多くする、ことによりセル2の吸水量を増加することができる。なお、①～⑤に示したように、吸収性能の向上の効率がそれぞれ異なり、また、吸水機能を上げることにより発電性能の若干の低下もあり、製作のしやすさも異なるので、セルの設計を行う際にはこれらと考え合わせて設計を行う必要がある。上述した①～⑤のいずれか一つ、または複数を組み合わせることにより、端部セル2bに用いるMEA3の吸水機能が中央部2aに用いるMEA3の吸水機能より高くなるように構成する。

【0041】

なお、ここでは中央部セル2aと、端部セル2b間で吸水機能に差をつけていがこの限りではない。例えば、端部セル2b内で、スタック1の中央部側から端部側にかけて吸水機能が徐々に大きくなるように構成してもよい。言い換れば、セル2の設置位置に応じて変化する昇温に必要な時間に反比例して吸水機能を設定する。これにより、氷点より高い温度に上昇するまでに生成される水に応じて吸水機能を設定できるので、発電効率、製作のしやすさの低下を抑えてフランディングを抑える構造とすることができます。

【0042】

次に、このような燃料電池システムの運転方法について説明する。起動時・停止時の運転方法を示すフローチャートを図3に示す。

【0043】

まず、スタック1停止時の運転方法を図3(a)のフローチャートを用いて説明する。運転停止の信号を検知したら本フローを開始する。

【0044】

ステップS1において、電流を停止する。つまり、定電流制御回路8において取り出す電流をゼロに設定する。これにより、スタック1における発電反応を停止する。次に、ステップS2において、セル2の含水状態を検知する。例えば、スタック1の停止直前の運転状態、例えば電流センサ12、電圧センサ13の検出値からセル2の含水状態を推定する。または、スタック1のガス通路上に図示しない湿度センサを備え、この検出値を読み込むことによりセル2の含水状態を検知してもよい。

【0045】

次に、ステップS3において、ステップS2に計測した含水状態に応じてセル2の乾燥を行う。ここでは加湿器6、7による加湿を停止し、含水状態に応じた所定時間、図示しないポンプ等により空気および水素ガスを流してセル2を乾燥させる。つまり、含水状態に応じて流通させるガス量を調整して、セル2のMEA3に含まれる水分をページする。または、加湿器6、7において湿度を調整した低加湿ガスによりページを行ってもよい。なお、ここの所定時間とは、冰点以下から起動した際に発電が行え、かつ、温度が冰点より高くなるまでに生成する水をセル2内に吸収できるような乾燥状態となるまでに必要な時間とする。

【0046】

次に、ステップS4において、図示しないポンプ等を停止して空気および水素ガスの供給を停止する。また、その他の機器の駆動を停止して、燃料電池システムを停止する。

【0047】

なお、ここでは運転停止の信号を検知したらスタック1中の水分のページを行ったが、スタック1が冰点以下となる以前に行えばよい。例えば、運転停止中にも温度センサ17を用いてスタック1の温度をモニタする図示しない凍結予測手段を備える。凍結予測手段によりモニタされたスタック1の温度が冰点近傍まで低下したら、スタック1内の乾燥を行う信号をコントローラ11に出力する。この信号を検知したら、上述したフローを開始してスタック1内の水分をページする。この場合には、次の起動までにスタック1が冰点以下にならなかつた場合に

は水分のページは行われない。なお、凍結予測は、外気温度等に応じて行ってよい。

【0048】

本実施形態では、中央部セル2aに対して端部セル2bのMEA3の吸水機能を高めて設計しているので、上記のようにスタック1全体を均等に乾燥させてもスタック1の端部に配置した端部セル2bの吸水機能を高めることができる。または、次回の発電に備えてセル2内を少し湿潤しておく場合には、一度全体をほぼ完全に乾燥させた後、加湿器6、7を用いて低加湿ガスを供給することにより所定の湿度まで湿潤してもよい。この場合にも、中央部セル2aと端部セル2bとで同様のページを行っただけで、湿潤の程度をスタック1の中央部と端部で同じにして停止することができる。

【0049】

次に、スタック1起動時の運転方法を図3（b）のフローチャートを用いて説明する。運転起動の信号を検知したら本フローを開始する。

【0050】

ステップS11において、温度センサ17によりスタック1の温度を検出する。次に、ステップS12において、凍結判断を行う。つまり、ステップS11において検出したスタック1の温度が氷点以下であるか否かを判断する。なお、スタック1の温度の替わりに、外気温度からスタック1の凍結を判断してもよい。ステップS12において、スタック1が凍結していないと判断される場合には、低温運転を終了して、通常運転に移行する。一方、スタック1が氷点以下であり凍結していると判断された場合には、ステップS13に進み、低温運転を行う。低温運転では、スタック1内の水が凍結する以前にスタック1を氷点より高い温度に暖機する必要がある。よって、スタック1に対する負荷要求にかかわらず、例えば電流一定の制御を行うことによりスタック1を解凍するための発電を行う。このようにステップS11～S13を繰り返し、温度センサ17によりスタック1が解凍したと判断されたら低温運転を終了して通常運転に移行する。

【0051】

なお、スタック1を移動体等の駆動源として用いた場合には、スタック1の解

凍時に行った発電により得られた電力は、モータを動かすのに使われる他、余裕があれば他の機器の加熱やバッテリ等に電気を蓄えたりすることができる。

【0052】

次に、上述したようなスタック1を用いた場合の起動時の運転状態を、図4を用いて説明する。図4（a）には端部セル2bの吸水機能を高めない場合、図4（b）には端部セル2bで吸水機能を高めた本実施形態のスタック電流、電圧温度の時間変化を示す。

【0053】

端部セル2bの吸水機能を高く設定しない場合には、図4（a）に示すように、スタック1の温度が0℃に達する前にフラッディングが生じ、スタック電圧が低下するとともに取り出し電流が低下する。その結果、スタック1が凍結している状態で発電が停止してしまう。これに対して、端部セル2bの吸水機能を高く設定した場合には、図4（b）に示すように、スタック1の温度が0℃を超えるまでの間フラッディングが生じないので、スタック電圧を維持して電流を取り出すことができる。これにより、スタック1を解凍することができ、凍結時のフラッディングによる発電の停止を防止することができる。

【0054】

次に、本実施形態の効果について説明する。

【0055】

アノード26aに供給される水素含有ガスと、カソード26cに供給される酸素含有ガスとを、MEA3において電気化学反応させて電力を得るセル2を積層することにより構成したスタック1を備える。このような燃料電池システムにおいて、積層方向中央部近傍に配置される中央部セル2aに用いるMEA3よりも、積層方向端部近傍に配置される端部セル2bに用いるMEA3の方が、より多くの水を吸収できるように構成する。これにより、端部セル2bで、発電時に生成した水を吸収できるようにして、スタック1の温度が氷点以上に上がる以前に電極層26に水が溢れないようにし、低温始動時にスムーズに発電を行うことができる。

【0056】

また、端部セル2bを、積層方向両端からそれぞれ1つ以上のセル2とする。ここでは積層方向両端からそれぞれ5つのセル2とする。スタック1の両端のセル2は暖まり難いので、端部に配置された少なくとも1セルについて吸水機能を高める。ただし、一般に吸水機能をあげるためのセル2の操作・構成・製造方法は多少複雑になり、方法によっては、僅かではあるが定常運転時の電池の変更効率が下がる。よって、吸水機能を上げるセル2はスタック1全体でなく、両端の一部のセル2、ここでは端部セル2bとすることにより、定常運転時の効率低下を最小限に抑え、また、製造・運転の手間を抑えることができる。

【0057】

または、スタック1の積層方向端部に近いセル2ほどより多くの水を吸水できるように構成する。スタック1の端部に近いほど温度が上がり難いので、スタック1の端部に近いセル2のMEA3ほど、温度が氷点に上がるまでの時間がかかり、氷点より高温になるまでの水の生成量が多い。よって、端部に近いセル2ほど、吸水機能を上げることにより、無駄な吸水機能を持たさない構成で確実にスタック1を解凍することができ、定常運転時の効率低下を最小限に抑えることができる。

【0058】

また、セル2の含水状態を測定する手段を備える。ここでは、ステップS2において電流センサ12および電流センサ13の検出結果より含水状態を検知する。システム停止時、または、スタック1の凍結が予測される場合に、セル2内の含水状態に応じてパージを行う。これにより、スタック1が凍結する以前にスタック1内の吸水機能を回復し、次回の起動に備えることができる。このとき、中央部セル2aに対して端部セル2bの吸水機能が高くなるようにMEA3を構成しているので、スタック1全体を均等に乾燥させても端部セル2bのMEA3の吸水機能を高く維持することができる。

【0059】

または、セル2の含水状態を測定する手段を備える。ここでは、ステップS2において電流センサ12および電流センサ13の検出結果より含水状態を検知する。システム停止時、または、スタック1の凍結が予測される場合に、セル2内

の含水状態に応じてスタック2を乾燥させた後、再び所定の含水状態になるまでページを行う。この場合にも、中央部セル2aと端部セル2bとで同様のページを行つただけで、湿潤の程度をスタック1の中央部と端部で同じにして停止することができる。また、起動時の端部セル2bのMEA3の吸水機能を、中央部セル2aのMEA3の吸水機能に比べて比較的高くすることができる。

【0060】

上述したページは、氷点になる前にスタック1内を乾燥する必要がある。例えば、停止時にページを行うと、一連の動作の中で行うことができる。また、スタック1の凍結開始が予測される時点でページを行うと、システム停止時にも氷点下にならない場合にはページを行う必要がなく、無駄なエネルギーを消費するのを避けることができる。なお、氷点下になった後では、スタック1内の水が凍結してしまうので、水をスタック1から取り除くことができない。

【0061】

端部セル2bに用いるMEA3の有する固体電解質膜20の厚さを、中央部セル2aに用いるMEA3の有する固体電解質膜20の厚さに比較して大きくする。これにより、MEA3の吸水機能を異ならせる。このように、端部セル2bに用いる固体電解質膜20の膜の厚さを厚くするだけで吸水機能を上げることができるので、従来のガスの流路の構成やスタック積層方法によりスタック1を製造することができる。

【0062】

また、端部セル2bに用いるMEA3の有する電極層26の厚さを、中央部セル2aに用いるMEA3の有する電極層26の厚さに比較して大きくする。これにより、端部セル2bに用いる電極層26のカーボンに吸着できる水の量を増大することができるので、MEA3の吸水機能を異ならせることができる。

【0063】

また、端部セル2bに用いるMEA3の有する固体電解質膜20のEWを、中央部セル2aに用いるMEA3の有する固体電解質膜20のEWに比較して小さくする。これにより、MEA3の吸水機能を異ならせる。EWを小さくすることで電解質としての性能は向上するので、通常運転時の電池効率を下げることなく

端部の吸水機能を高めることができる。

【0064】

また、端部セル2bに用いるMEA3に、中央部セル2aに用いるMEA3よりも多くの吸水材を含有させる。これにより、MEA3の吸水機能を異ならせる。吸水材を混入することにより吸水機能を数倍から数十倍に高めることができる。

【0065】

吸水材を、シリカゲル、合成ゼオライト、アルミナゲル、チタニアゲル、ジルコニアゲル、イットリアゲル、酸化スズ、酸化タンゲステンからなる群から選択される、吸湿性無機多孔質粒子吸水性樹脂、あるいは、架橋ポリアクリル酸塩、デンプンーアクリル酸塩グラフト共重合架橋物、ポバール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系の高分子樹脂のうちの少なくとも一つとする。記載の無機材料または高分子材料を用いることで、セル2のMEA3の劣化を引き起こすことなく吸水機能を高めることができる。

【0066】

また、端部セル2bに用いるMEA3に、中央部セル2aに用いるMEA3よりも多くのパーフルオロカーボンスルホン酸を主原料とした高分子溶液を配合する。ここで、高分子溶液に吸水能力があるので、多量に配合することにより吸水機能を高めることができる。

【0067】

次に、第2の実施形態について説明する。ここで用いる燃料電池システムの構成を図5に示す。以下、第1の実施形態と異なる部分を中心に説明する。

【0068】

ここでは、中央部セル2aと端部セル2bに用いるMEA3の構成を同じように設定する。つまり、構成から設定される吸水機能を同じ程度とする。ここでは、スタック1が冰点以下になる前に、スタック1の中央部と端部で、セル2の乾燥の度合いを異ならせることで、吸水機能に差を生じさせる。

【0069】

中央部セル2aに水素ガスを供給する水素供給系14a、空気を供給する空気

供給系15aを備える。水素供給系14a、空気供給系15aを通って供給される反応ガスを、スタック1の中央部セル2aに分配する中央マニホールド16aを備える。また、端部セル2bに水素ガスを供給する水素供給系14b、空気を供給する空気供給系15bを備える。水素供給系14b、空気供給系15bを通って供給される反応ガスを、スタック1の端部セル2bに分配する端部マニホールド16bを備える。水素供給系14aと14b、および空気供給系15aと15bはそれぞれ独立して構成する。それぞれのガス供給系14a、14b、15a、15bの上流側には、図示しない圧力調節手段、流量調節手段、ガス加湿度調整手段、ガス加熱ヒータを備える。

【0070】

このような燃料電池システムにおいて、運転停止時に、ステップS3において、中央部セル2aに比べて端部セル2bに供給する乾燥ガスまたは低湿度ガスの圧力・流量・供給時間の少なくとも一つを大きく設定する。これにより、中央部セル2aよりも端部セル2bをより乾燥させた状態で、燃料電池システムを停止することができる。または、運転停止時には、ステップS3において、中央部セル2aに比べて、端部セル2bに供給する乾燥ガスまたは低加湿ガスの湿度を下げて温度を上げることにより、端部セル2bをより乾燥させた状態で燃料電池システムを停止することができる。その結果、次回の起動の際には、中央部セル2aに比べて端部セル2bの吸水機能が優れるように設定することができる。

【0071】

なお、その他の停止運転、起動運転の制御は、第1の実施形態と同様とする。ただし、ステップS3におけるバージの制御は、上述したように中央部セル2aと端部セル2bとの間で、乾燥の程度が異なるように制御する。

【0072】

また、通常運転時には、供給する水素および空気の湿度は、図示しないガス加湿度調整手段によりそれぞれ調整する。このとき、端部セル2bと中央部セル2aに供給するガスの湿度を同程度としてもよい。または、通常運転時にも、端部セル2bの温度が中央部セル2aより低くなりフラッディングを生じ易いことから、端部セル2bに供給するガスの湿度を比較的低く設定してもよい。

【0073】

次に、本実施形態の効果について説明する。

【0074】

各セル2に供給する水素含有ガスと酸素含有ガスの流路を、中央部セル2aと端部セル2bとで別々に備える。ここでは、中央部セル2aに対しては、水素供給系14a、空気供給系15aを備え、端部セル2bに対しては、水素供給系14b、空気供給系15bを備える。停止時に、または、スタック1の凍結が予測される場合に、別々のガス流路に湿度・温度・流量・圧力・供給時間の少なくとも一つを異ならせたバージガスを供給して、端部セル2bを中央部セル2aよりも乾燥させる。

【0075】

これにより、MEA3の吸水機能を異ならせる。吸水されて保水されている状態から乾燥するのに時間がかかるので、供給するガスを独立に設けて、端部セル2bに、より高い圧力、流量のガスを供給することにより、短時間で乾燥することができる。また、より低湿度のガス、より高温のガスを供給することにより、素早く所望の吸水状態にするとともに、より乾燥させることができる。その結果、端部セル2bのほうに、より高い吸水機能を持たせることができる。

【0076】

なお、第2の実施形態において、第1の実施形態と同様に、中央部セル2aに用いるMEA3と、端部セル2bに用いるMEA3との間で吸水機能が異なるように構成してもよい。

【0077】

このように、本発明は、上記実施の形態に限定されるわけではなく、特許請求の範囲に記載の技術思想の範囲内で様々な変更が為し得ることは言うまでもない。例えば、スタック1内を乾燥させるために水素および空気を用いているが、この限りではなく、燃焼ガス、窒素ガス等のバージガスを用いてもよい。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

第1の実施形態に用いる燃料電池システムの概略構成図である。

【図2】

第1の実施形態に用いるセルの概略構成図である。

【図3】

第1の実施形態における燃料電池システムの停止・起動時のフローチャートである。

【図4】

第1の実施形態における起動時の運転状態の変化を示す図である。

【図5】

第2の実施形態における燃料電池システムの概略構成図である。

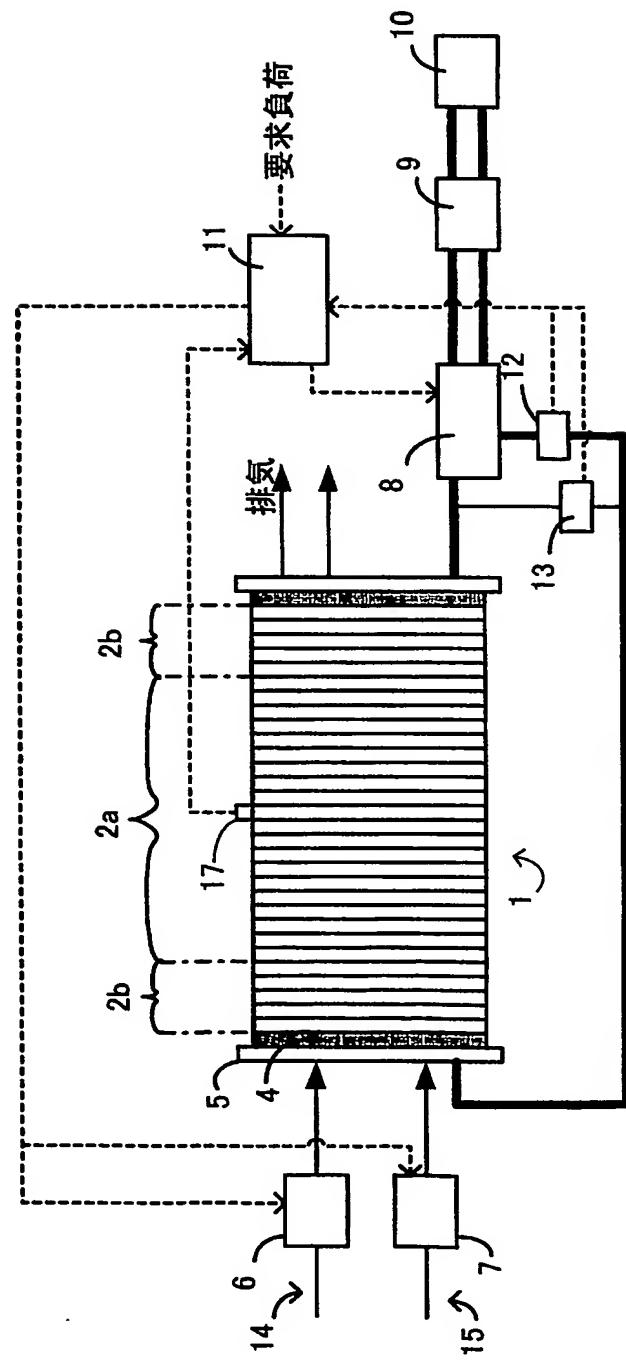
【符号の説明】

- 1 スタック
- 2 セル（燃料電池セル）
- 2 a 中央部セル
- 2 b 端部セル
- 3 M E A（膜電極接合体）
- 1 2 電流センサ（含水状態を検知する手段）
- 1 3 電圧センサ（含水状態を検知する手段）
- 1 4 水素供給系
- 1 5 空気供給系
- 2 0 固体電解質膜（電解質膜）
- 2 6 電極層
- 2 6 a アノード
- 2 6 c カソード

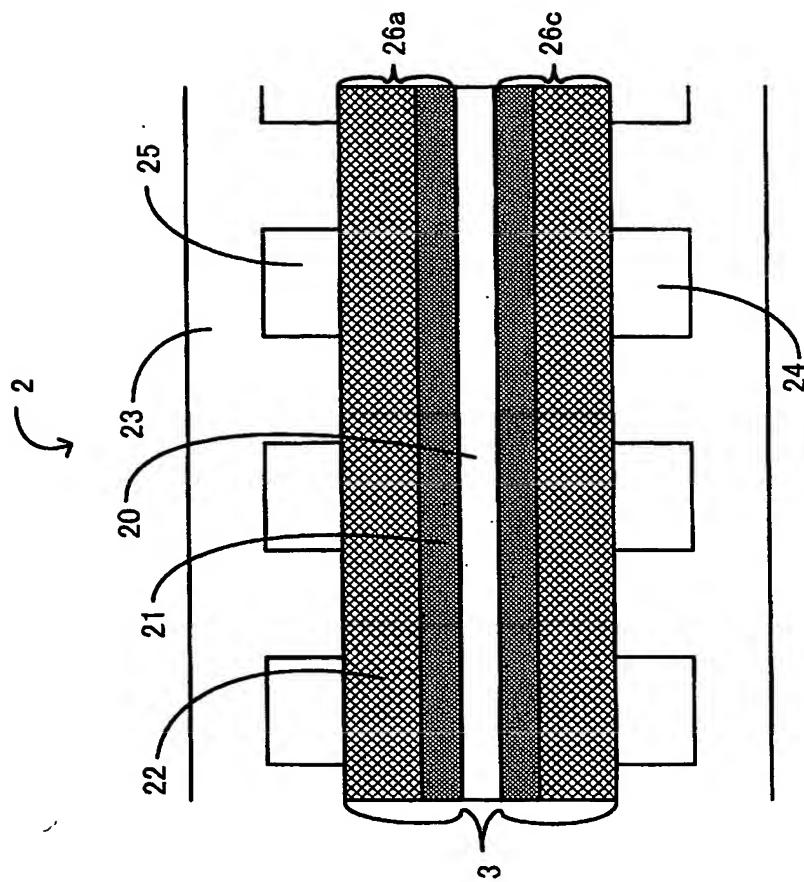
【書類名】

図面

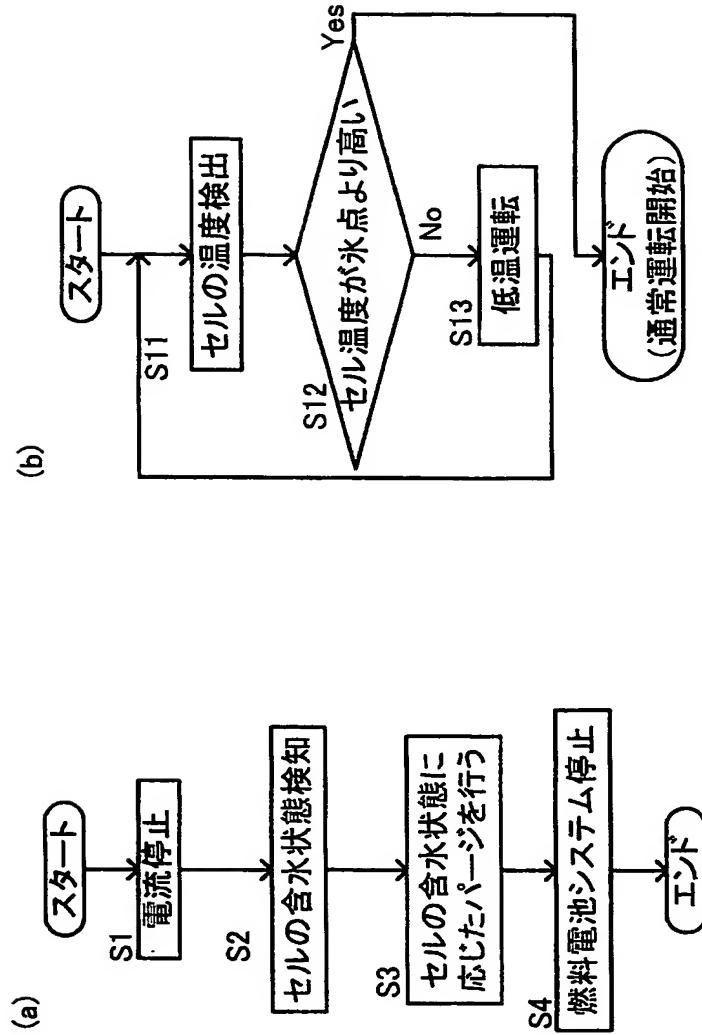
【図 1】



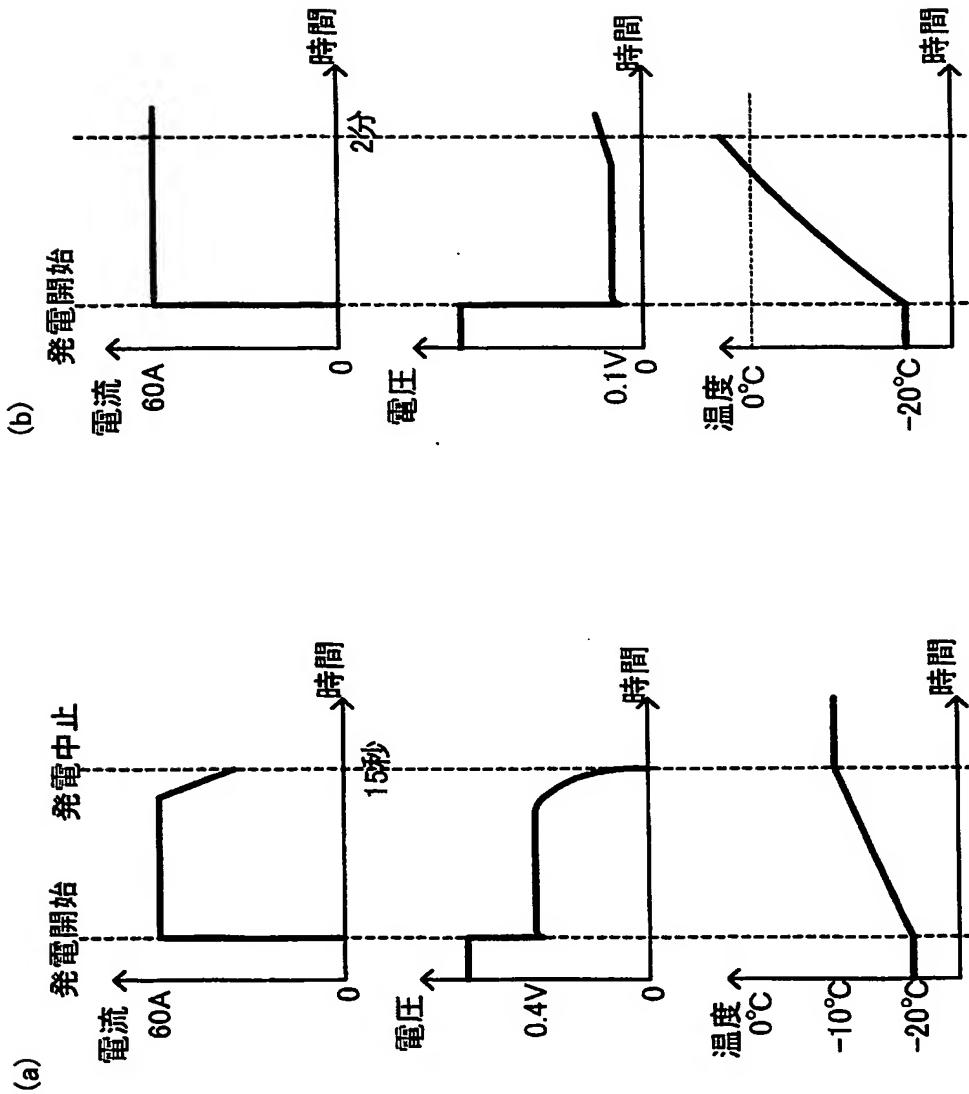
【図2】



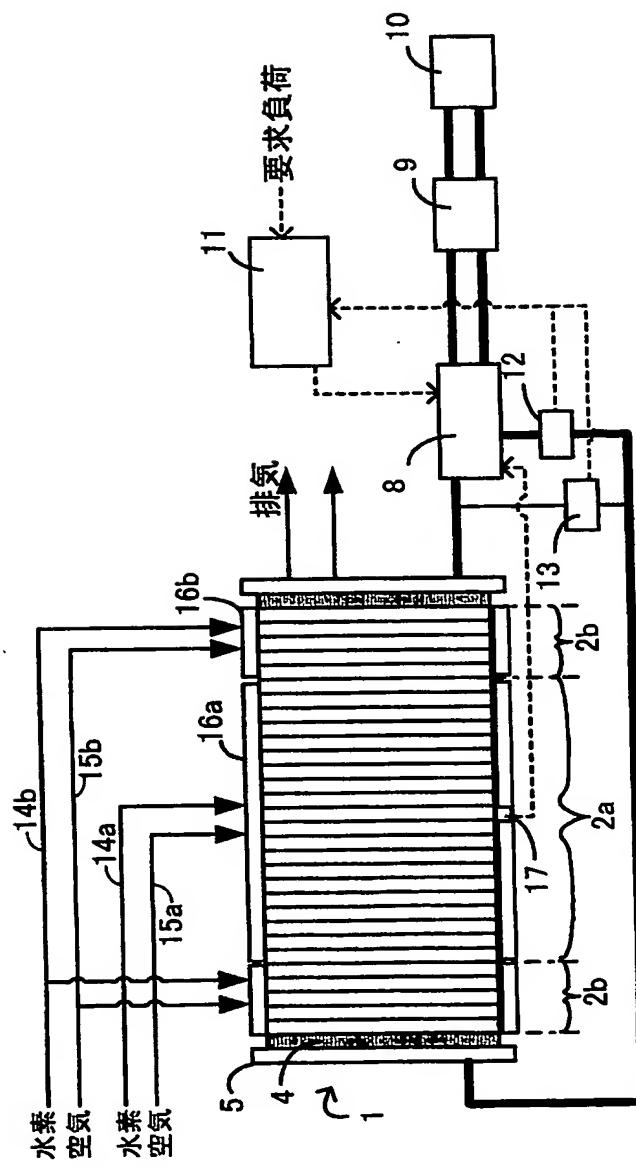
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フラッディングを防止できるスタックを備えた燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 アノード26aに供給される水素含有ガスと、カソード26cに供給される酸素含有ガスとを、MEA3において電気化学反応させて電力を得るセル2を積層することにより構成したスタック1を備える。このような燃料電池システムにおいて、積層方向中央部近傍に配置される中央部セル2aに用いるMEA3よりも、積層方向端部近傍に配置される端部セル2bに用いるMEA3の方が、より多くの水を吸収できるように構成する。

【選択図】 図1

特願 2003-136791

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.